

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-168395

(43)公開日 平成9年(1997)6月30日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 2 P 19/44			C 1 2 P 19/44	
// C 0 7 H 13/06			C 0 7 H 13/06	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平7-333191	(71)出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22)出願日	平成7年(1995)12月21日	(72)発明者	近藤 房男 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72)発明者	宇野 彰記 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72)発明者	伊藤 裕 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中村 稔 (外7名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 糖脂肪酸エステルの製造方法

(57)【要約】

【課題】 ジー又はトリ脂肪酸エステルの副生が少なく、生産効率が高い、酵素反応を利用した糖脂肪酸モノエステルの製造方法を提供する。

【解決手段】 単糖類、二糖類、単糖類と一価アルコールとのエーテル化合物、糖アルコールなどの糖類、及び脂肪酸、低級アルコール脂肪酸エステルなどの脂肪酸系化合物を、有機溶媒の存在下で、リパーゼを用いてエステル化する糖脂肪酸エステルの製造方法であって、該有機溶媒が、沸点100℃以上のケトン系溶媒を少なくとも1種を含むことを特徴とする糖脂肪酸エステルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素原子数5～7個の単糖類、ヘキソースからなる二糖類、炭素原子数5～7個の単糖類と一価アルコールとのエーテル化合物、炭素原子数4～6個の糖アルコール及びこれらの脱水縮合物から選ばれる少なくとも1種の糖類、並びに炭素原子数6～22個の飽和及び不飽和脂肪酸、及び該脂肪酸と炭素原子数1～4個の低級アルコールとのエステル化合物から選ばれる少なくとも1種の脂肪酸系化合物を、有機溶媒の存在下で、リパーゼを用いてエステル化する糖脂脂肪酸エステルの製造方法であって、前記有機溶媒が、沸点100℃以上のケトン系溶媒を少なくとも1種を含むことを特徴とする糖脂脂肪酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酵素反応を利用した糖脂脂肪酸エステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】界面活性が高い糖脂脂肪酸エステルを配合することにより、洗浄力強い洗浄剤組成物が得られることが知られている。そして、この糖脂脂肪酸エステルを合成する方法として、糖類と、脂肪酸又は該脂肪酸の低級アルキルエステルとを、触媒としてアルカリを使用して合成する方法が知られている（特公昭35-13102号公報）。しかし、この方法では、アルカリを触媒として使用すると、界面活性が低いジー又はトリ脂肪酸エステルが多く副生するので、界面活性の高いモノ脂肪酸エステルの生成率を上げるため、糖類の大過剰系での反応が必要となる。したがって、この方法は生成物や未反応原料の回収・リサイクルを考慮すると生産性が実用的な水準に達しておらず、さらに、高温で合成反応を行う為に、反応生成物が著しく着色するという問題があった。一方、リパーゼを触媒として、糖類と、脂肪酸又は該脂肪酸の低級アルキルエステルとを反応させて糖脂脂肪酸エステルを合成する方法が報告されている（Bjoerkingらの論文、CHEM. SOC., COMMUN., 1989年）。この方法には、ジー又はトリ脂肪酸エステルの副生が少なく、また低温で合成反応を行うため、生成物の着色が少ないという極めて優れた利点があるが、反応速度が遅いという欠点がある。この欠点を克服する研究において、このリパーゼを触媒とする糖脂脂肪酸エステル合成法で、実用的な反応速度を得るためには、親水性の強い糖類と、疎水性の強い脂肪酸又はその低級アルキルエステルの双方を溶解する有機溶媒が必要であることが明らかになった。そして、本件出願人は、これまで特開平4-16196号公報、特開平5-112592号公報及び特開平5-176783号公報に開示したように、各種の有機溶媒を用いて、この合成反応速度の改善を行ってきたが、さらに糖脂脂肪酸モノエステルの生産性を向上させるために研究を行った。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ジー又はトリ脂肪酸エステルの副生が少なく、生産効率が高い、酵素反応を利用した糖脂脂肪酸モノエステルの製造方法を提供する。

【0004】

【問題を解決するための手段】前記課題を解決するためには、本発明の有機溶媒は、その反応条件において、①リパーゼの酵素活性を損なわないこと、②親水性の高い糖類と、疎水性の高い脂肪酸類の双方を十分に溶解するという条件を満たさなければならない。特に、リパーゼの活性が高い溶媒は、非水溶性の有機溶媒であり、逆に糖類を良く溶解する水溶性の有機溶媒では、酵素中の水分を奪って酵素活性を失しなわせ、その種類によっては活性部位の分子構造そのものを变化させる（A-05991, National AOCs Meeting, 1987年5月19日）。本発明者らが研究を行った結果、沸点100℃以上のケトン系溶媒を少なくとも1種含む有機溶媒が、前記①及び②の条件を満たすという知見を得た。

【0005】したがって、本発明は、炭素原子数5～7個の単糖類、ヘキソースからなる二糖類、炭素原子数5～7個の単糖類と一価アルコールとのエーテル化合物、炭素原子数4～6個の糖アルコール及びこれらの脱水縮合物から選ばれる少なくとも1種の糖類、並びに炭素原子数6～22個の飽和及び不飽和脂肪酸、及び該脂肪酸と炭素原子数1～4個の低アルコールとのエステル化合物から選ばれる少なくとも1種の脂肪酸系化合物を、有機溶媒の存在下で、リパーゼを用いてエステル化する、糖脂脂肪酸エステルの製造方法であって、前記有機溶媒が、沸点100℃以上のケトン系溶媒を少なくとも1種含むことを特徴とする糖脂脂肪酸エステルの製造方法を提供する。次に、本発明を詳細に説明する。

【0006】本発明で用いる糖類は、炭素原子数5～7個の単糖類、ヘキソースからなる二糖類、炭素原子数5～7個の単糖類と一価アルコールとのエーテル化合物、炭素原子数4～6個の糖アルコール及びこれらの脱水縮合物から選ばれたものであって、これらを単独で、又は2種以上組み合わせ使用して使用する。これらの具体的な例を挙げると、炭素原子数5個の単糖類には、アラビノース、リボース、キシロース、リキソース、キシロース、リブロース、2-デオキシリボースなどがあり、炭素原子数6個の単糖類にはグルコース、ガラクトース、フラクトース、マンノース、ソルボース、タロース、2-デオキシグルコース、6-デオキシガラクトース、6-デオキシマンノース、2-デオキシガラクトースなどがあり、炭素原子数7個の単糖類にはアロヘパツロース、セドヘパツロース、マンノヘパツロース、グルコヘパツロースなどがある。また、ヘキソースからなる二糖類の例を挙げると、マルトース、シュクロース、ソホロースなどがあり、糖アルコールの例を挙げるとエリスリトール、リビトール、キシリトール、アリトール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトイトールなどがあ

る。また、炭素原子数5〜7個の単糖類と一価アルコールとのエーテル化合物において、一価アルコールは、直鎖又は分岐鎖、飽和又は不飽和の何れの炭素鎖であってもよく、その炭素原子数は1〜12個、特に1〜4個であるのが好ましい。具体的な例を挙げると、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどが好ましい。

【0007】また、糖類と一価アルコールの結合位置は特に制限されず、いずれの位置でもよい。これらのアルキルグルコシド類は、ヘミアセタール性水酸基のアルキル置換後の立体配置が、 α 、 β それぞれ単独であっても、また α および β が任意の割合で混合していてもよい。また、本発明においては、前記単糖類、二糖類、エーテル化物及び糖アルコールの脱水縮合物も、糖類として糖脂肪酸エステル合成に用いることができる。なお、本発明に於いては、置換基を有しない炭素数5〜7個の単糖類、ヘキソースからなる2糖類、及び炭素原子数4〜6個の糖アルコール及びこれらの縮合物から選ば

れる糖類を混合使用することにより、その使用割合に応じた比率で効率よく糖脂肪酸エステルと糖エーテル脂肪酸エステルとの混合物を同時に合成することができる。

【0008】本発明で用いる脂肪酸系化合物は、炭素原子数6〜22個の飽和及び不飽和脂肪酸、並びに該脂肪酸と炭素原子数1〜4個の低アルコールとのエステル化物から選ばれる少なくとも1種の化合物である。該飽和及び不飽和脂肪酸の例を挙げると、カブロン酸、ソルビン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミトリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ペンタデカン酸、エイコサン酸、ドコサン酸、ドコセン酸、アラキドン酸、リシノレイン酸、ジヒドロキシステアリン酸などがある。また本発明ではエステル化物としては、前記脂肪酸と炭素原子数1〜4個の低級アルコールとのエステル化物を用いる。この低級アルコールとして、メタノール、エタノール、プロパノール、及びブタノールなどがある。該エステル化物の具体的な例を挙げると、カブロン酸メチル、カブロン酸エチル、カプリン酸メチル、カプリン酸エチル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸プロピル、ミリスチン酸メチル、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸プロピル、パルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸プロピル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸プロピル、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、オレイン酸プロピル、リノール酸メチル、リノール酸エチル、リノール酸プロピル、リノレン酸メチル、リノレン酸エチル、リノレン酸プロピル、エイコサン酸メチル、アラキドン酸メチル、ドコサン酸メチル、ドコセン酸メチルなどがある。

【0009】前記脂肪酸系化合物の使用量は、通常糖類1モルに対して0.5〜10モル、好ましくは0.5〜3モ

ルである。このように使用量を限定する理由は、0.5モルよりも低いと糖脂肪酸エステルの合成反応速度が著しく遅くなるからであり、10モルよりも高くすると反応物からの分離・回収が煩雑になるからである。本発明では、前記糖類及び脂肪酸系化合物をエステル化する酵素を用い、後述する特定の有機溶媒の存在下で反応させる。この酵素はリパーゼであり、加水分解酵素に属する酵素群を意味する。このリパーゼの例を挙げると、豚膵臓由来リパーゼ、キャンディダ由来酵母リパーゼ、及び菌体由来リパーゼがある。このリパーゼを産生する菌には、アスペルギルス属、ムコール属、シュードモナス属、リゾプス属、ベニシリウム属、及びクロモバクテリウム属などがあり、これらの菌のリパーゼをコードしたDNAで形質転換した宿主に生産させたリパーゼを使用しても良い。なお、本発明のリパーゼは、精製された又は粗精の酵素組成物に含まれた形態で使用するか、また、エステル分解活性を有する酵素を生産する菌体（処理菌体、休止もしくは静止菌体）の乾燥品を直接使用することも出来る。

【0010】なお、本発明のリパーゼによるエステル化反応では、リパーゼは脂肪酸系化合物と中間結合体を形成した後、糖類と反応するので、脂肪酸系化合物を過剰に使用しても、モノエステルが優先的に合成され、界面性能が低いジエステル、トリエステルなどの脂肪酸多置換体の副生は低く押さえられる。また、前記リパーゼを含む酵素組成物は、反応液に分散させた状態で使用してもよいが、固定化酵素としての使用することにより、耐熱性の向上させ、反応液からの回収・リサイクル使用を効率的に行うことができる。該酵素組成物を固定化する担体の例を挙げると、活性炭、多孔性ガラス、酸性白土、カオリナイト、アルミナ、シリカゲル、ベントナイト、ヒドロキシアパタイト、燐酸カルシウム、金属酸化物などの無機物、デンプン、グルテンなどの天然高分子、ポリエチレン、ポリプロピレン、フェノールホルマリン樹脂、アクリル樹脂、アニオン交換樹脂、カチオン交換樹脂などの合成高分子がある。これらの担体のうち多孔性の合成高分子担体が好ましい。例えば、多孔性ポリエチレン、多孔性ポリプロピレン、多孔性フェノールホルマリン樹脂、多孔性アクリル樹脂などである。

【0011】前記担体にリパーゼを固定化する場合、通常、担体1gに対して精製された酵素組成物を0.2〜500mg、好ましくは20〜200mgとなるように固定する。この場合、酵素組成物はリパーゼを30〜80%含んでいるのが好ましい。なお、前記固定化酵素を用いる場合に糖類の使用量は特に限定されない。これに対しバッチ式反応器による反応を想定した場合、原料の糖1重量部に対して、リパーゼを含む酵素組成物を0.01〜1重量部、好ましくは0.05〜0.5重量部を使用するのが好ましい。酵素量が少ないと反応完結に時間がかかり生産効率が低くなり、逆に酵素量が多いと、反応液の均一

な攪拌に支障をきたす場合がある。

【0012】本発明で反応溶媒として用いる有機溶媒は、沸点が100℃以上のケトン系溶媒である。なお、本発明では該有機溶媒をエステル合成又はエステル交換反応に用いる為、副生する水又は低級アルコールとの分離性が必要である。また反応時及び反応混合物から回収された溶媒は、実用的には精製し、リサイクル使用されなければならないので、精留、吸着操作等により、精度良く分離する為に、溶媒の沸点として100℃以上が好ましい。さらに、本発明で用いるケトン系溶媒は、リパーゼの酵素活性の低下が少なく、ケトン系溶媒と相溶性の高い脂肪酸炭化水素、芳香族炭化水素等と混合使用することもできる。このケトン系溶媒の例を挙げると、2-ペンタノン、3-ペンタノン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、メシチルオキシド、ヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン、アセトフェノン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、ホロン、イソホロンなどがあり、これらのケトン系溶媒を単独で、又は2種以上組み合わせ使用することができる。該ケトン系溶媒の使用量は、溶媒の種類、原料の脂肪酸又はそのエステルの炭素鎖長、反応温度により適宜選択することができる。通常、糖類1重量部に対し、該ケトン系溶媒0.1〜30重量部、特に0.5〜20重量部とするのが好ましい。

【0013】また、合成反応の温度は、使用するリパーゼの至適温度を考慮して決めるが、通常、30〜100℃、好ましくは40〜90℃である。さらに、本発明に従って糖脂肪酸エステルを製造する場合は、回分式反応方式、半回分式反応方式、及び充填塔反応方式などいずれの方式で行ってもよい。この回分式反応方式とは、糖類と脂肪酸系化合物、リパーゼ、及び溶媒を反応槽に導入し、温度、圧力、攪拌条件を一定にして反応を進める方法をいう。半回分式反応方式とは、リパーゼ、及び溶媒を反応槽に導入し、所定の温度、圧力、攪拌条件下を設定して反応を進める準備をした後で、糖類と脂肪酸系*

表 1

	シクロヘキノン	ジメチルホルムアミド	ジメチルスルホキシド
溶媒浸漬後の活性 (%)	92.7	0	0
溶解度 C ₁₀ 脂肪酸メチルエステル (wt%)	∞	∞	∞
C ₁₀ 脂肪酸	∞	∞	∞
メチルグルコシド	0.5	21	46

【0016】なお、先に述べたように、リパーゼなどの酵素を触媒として用い、糖類及び脂肪酸系化合物とを反応させて糖脂肪酸エステルの合成する方法では、酵素反※50

*化合物のいずれか及び両者を連続的に供給し反応を進める方法をいう。また、充填塔反応方式とは、固定化酵素を充填したカラム反応器に、糖類と脂肪酸系化合物とを所定の溶媒に溶かした溶液を通して反応を進行させる方法である。なお、本発明の方法は、エステル合成又はエステル交換反応であるため、水もしくは低級アルコールを副生し、その副生量によっては平衡反応となる。したがって、合成反応を円滑に進行させる為には、これらの副生物を反応系から除去することが好ましい。副生物を反応系から除去する方法としては、反応槽内を減圧して、反応系外に蒸発、排出する方法、ゼオライト、モレキュラーシーブ、PV膜等を用いて副生物を反応系から除去する方法などが有り、これらの方法を前述の反応器と組み合わせる事により、効率よく合成反応を行うことが出来る。

【0014】

【実施例】次に、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明する。なお、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【参考例】まず、本発明で用いるケトン系溶媒の性質を、従来の有機溶媒と比較する為に、糖類及び脂肪酸系化合物の溶解度、並びに固定化酵素の溶媒浸漬後の活性の測定を行った。まず、30ml容量の三角フラスコ中の溶媒4gに、固定化酵素0.2gを70℃で24時間浸漬後、室温で静置分離して溶媒のみを除去し、t-BuOHを用いて洗浄した。洗浄後に該固定化酵素を、基質であるグリセリンとラウリン酸メチルエステルを含有するt-BuOH溶液7mlに添加し、50℃、15分間の条件で反応させた。生成物のグリセリルラウリン酸モノエステルをガスクロマトグラフィーにより定量した。なお、室温におけるt-BuOHによる洗浄操作によって、酵素の活性低下は認められなかった。併せて、ブランクとして溶媒に浸漬しない酵素で、同様に酵素反応を行い、溶媒浸漬後の活性として、百分率で示した。この実験の結果を下記の表1に示した。

【0015】

【表1】

※応によって実用的な反応速度を得るためには、反応場となる固相酵素表面の活性点近傍に、糖類及び脂肪酸系化合物の2成分が十分に存在しなければならない。この

為、本発明では、親水性の高い糖類と疎水性の高いと脂肪酸系化合物双方を溶解すると同時に、酵素の活性点で酵素反応を阻害しない溶媒が必要となる。本発明で用いるケトン系溶媒は、表1に示すとおりリパーゼの活性を損なうことなく酵素反応を進行させており、前記2成分の溶解性が高く、反応生成物を効率的に除去でき、かつリパーゼの酵素活性点に影響を与えない溶媒であることが判る。

【0017】〔実施例1〕攪拌機、温度計、水銀マンメーター及び真空排気管を備えた四つ口丸底に、シクロヘキサノンを194g仕込み、攪拌しながら、カプリル酸メチル

エステルを23.7g、メチルグルコシド(MG)を19.4g

GC分析組成	未反応MG	: 4.8
	グコシドカプリル酸モノエステル	: 69.5
	グコシドカプリル酸ジエステル	: 2.7
	未反応エステル、未反応脂肪酸	: 23.0
	反応後の酵素活性(%)	: 98

【0018】〔実施例2〕実施例1と同じ装置をもちいて、シクロヘキサノンを194g仕込み、攪拌しながら、カプリル酸メチルエステルを27.9g、メチルグルコシドを19.4g、固定化リパーゼ酵素を1.0gを加えた。真空排気管からコールドトラップを経由して反応によって副生するメタノール及び原料から持ち込まれた水分などの低沸点成分を留去しながら、60℃に昇温し、反応系の圧力を真空度40mmHgの保ちながら、6時間反応させた。反応※

GC分析組成	未反応MG	: 4.6
	グコシドカプリル酸モノエステル	: 69.4
	グコシドカプリル酸ジエステル	: 1.9
	未反応エステル、未反応脂肪酸	: 24.1
	反応後の酵素活性(%)	: 98

【0019】〔実施例3〕実施例1と同じ装置をもちいて、2-ヘプタノンを194g仕込み、攪拌しながら、カプリル酸メチルエステル27.9g、メチルグルコシド19.4g、及び固定化リパーゼ酵素を1.9gを加えた。真空排気管からコールドトラップを経由して、合成反応によって副生するメタノール及び原料から持ち込まれた水分などの低沸点成分を留去しながら、60℃に昇温し、反応系の圧力を真空度40mmHgに保ちながら、6時間反応させ ★

GC分析組成	未反応MG	: 4.6
	グコシドカプリル酸モノエステル	: 65.9
	グコシドカプリル酸ジエステル	: 3.7
	未反応エステル、未反応脂肪酸	: 25.8
	反応後の酵素活性(%)	: 98

【0020】〔実施例4〕実施例1と同じ装置をもちいて、ジイソブチルケトンに194g仕込み、攪拌しながら、ステアリン酸メチルエステル59.6g、メチルグルコシド19.4g、及び固定化リパーゼ酵素を1.9gを加えた。真空排気管からコールドトラップを経由し、合成反応によって副生するメタノール及び原料から持ち込まれた水分などの低沸点成分を留去しながら、70℃に昇温し、反応☆50

*、固定化リパーゼ酵素を1.9gを加えた。続いて、真空排気管からコールドトラップを経由して、反応によって副生するメタノール及び原料から持ち込まれた水分などの低沸点成分を留去しながら、70℃に昇温し、反応系の圧力を真空度40mmHgに保ちながら、6時間反応させた。反応終了後、反応液を20℃に冷却し、反応系内の圧力を常圧に戻した後、反応液を濾過し固定化酵素と反応液に分離した。反応液は、常法によりアセチル化し、ガスクロマトグラフィー(GC)にて分析を行い、メチル溶媒を除いた反応物の組成(面積比)を測定した。一方、固定化酵素は、ブタノールで洗浄した後、参考例で用いた方法で、酵素活性を測定した。

※終了後、反応液を20℃に冷却し、反応系の圧力を常圧に戻した後、反応液を濾過し固定化酵素と反応液に分離した。反応液は、常法によりアセチル化し、ガスクロマトグラフィーにて分析を行い、メチル溶媒を除いた反応物の組成(面積比)を測定した。一方、反応に用いた固定化酵素は、ブタノールで洗浄した後、参考例の方法で、酵素活性を測定した。

★た。反応終了後、反応液を20℃に冷却し、反応系の圧力を常圧に戻した後、反応液を濾過し固定化酵素と反応液に分離した。反応液は、常法によりアセチル化し、ガスクロマトグラフィーで分析を行い、メチル溶媒を除いた反応物の組成(面積比)を測定した。一方、反応に用いた固定化酵素は、ブタノールで洗浄した後、参考例の方法で、酵素活性を測定した。

☆系の圧力を真空度30mmHgに保ちながら、6時間反応させた。反応終了後、反応液を20℃に冷却し、反応系の圧力を常圧に戻した後、反応液を濾過し固定化酵素と反応液に分離した。反応液は、常法によりアセチル化し、ガスクロマトグラフィーにて分析を行い、メチル溶媒を除いた反応物の組成(面積比)を測定した。固定化酵素は、ブタノールで洗浄した後、参考例の方法で、酵素活

性を測定した。

GC分析組成	未反応MG	: 2.5
	グコシドステアリン酸モノエステル	: 2.34
	グコシドステアリン酸ジエステル	: 4.7
	未反応エステル、未反応脂肪酸	: 40.5
	反応後の酵素活性 (%)	: 98

【0021】〔実施例5〕実施例1と同じ装置をもちいて、シクロヘキサノン194gを仕込み、攪拌しながら、ステアリン酸メチルエステル44.7g、エチルグルコシド20.6g、及び固定化リパーゼ酵素を2.0gを加えた。真空排気管からコールドトラップを経由し、合成反応によって副生するメタノール及び原料から持ち込まれた水分などの低沸点成分を留去しながら、70℃に昇温し、反応系の圧力を真空度30mmHgに保ちながら、6時間反応させ*

た。この後、反応液を20℃に冷却し、反応系の圧力を常圧に戻した後、反応液を濾過し固定化酵素と反応液に分離した。反応液を、常法によりアセチル化し、ガスクロマトグラフィーにて分析を行い、メチル溶媒を除いた反応物の組成(面積比)を測定した。固定化酵素は、ブタノールで洗浄した後、参考例の方法で、酵素活性を測定した。

GC分析組成	未反応エチルグルコシド	: 4.0
	グコシドステアリン酸モノエステル	: 64.9
	グコシドステアリン酸ジエステル	: 3.0
	未反応エステル、未反応脂肪酸	: 28.1
	反応後の酵素活性 (%)	: 96

【0022】〔比較例1〕実施例1と同じ装置をもちいて、カプリン酸メチルエステル139.5g、メチルグルコシド97g、固定化リパーゼ酵素を9.7gを加えた。真空排気管からコールドトラップを経由し、合成反応によって副生するメタノール及び原料から持ち込まれた水分などの低沸点成分を留去しながら、70℃に昇温し、反応系の圧力を真空度40mmHgに保ちながら、24時間反応させ ※

た。反応終了後、反応液を40℃に冷却し、反応系の圧力を常圧に戻した後、反応液を濾過し固定化酵素と反応液に分離した。反応液は、常法によりアセチル化し、ガスクロマトグラフィーにて分析を行い、メチル反応物の組成(面積比)を測定した。一方、固定化酵素は、ブタノールで洗浄した後、参考例の方法で、酵素活性を測定した。

GC分析組成	未反応MG	: 7.5
	グコシドカプリン酸モノエステル	: 43.2
	グコシドカプリン酸ジエステル	: 32.9
	未反応エステル、未反応脂肪酸	: 16.3
	反応後の酵素活性 (%)	: 25

【0023】〔比較例2〕実施例1と同じ装置をもちいて、メチルエチルケトン(沸点80℃)194gを仕込み、攪拌しながら、カプリン酸メチルエステル23.7g、メチルグルコシド19.4g、及び固定化リパーゼ酵素1.9gを加えた。真空排気管からコールドトラップを経由して反応によって副生するメタノール及び原料から持ち込まれた水分などの低沸点成分を留去しながら、65℃に昇温し、反応系の圧力を真空度40mmHgに保ちながら、6時間反応★

★させた。反応終了後、反応液を20℃に冷却し、反応系の圧力を常圧に戻した後、反応液を濾過し固定化酵素と反応液に分離した。反応液を、常法によりアセチル化し、ガスクロマトグラフィーにて分析を行い、メチル溶媒を除いた反応物の組成(面積比)を測定した。一方、固定化酵素は、ブタノールで洗浄した後、参考例の方法で、酵素活性を測定した。

GC分析組成	未反応MG	: 17.0
	グコシドカプリン酸モノエステル	: 41.3
	グコシドカプリン酸ジエステル	: 9.4
	未反応エステル、未反応脂肪酸	: 32.3
	反応後の酵素活性 (%)	: 51

【0024】〔比較例3〕実施例1と同じ装置をもちいて、n-デカン(沸点174℃)194gを仕込み、攪拌しながら、カプリン酸メチルエステル23.7g、メチルグルコシド19.4g、固定化リパーゼ酵素1.9gを加えた。真空排気管からコールドトラップを経由し、合成反応によって副生するメタノール及び原料から持ち込まれた水分などの☆50

☆低沸点成分を留去しながら、65℃に昇温し、反応系の圧力を真空度40mmHgに保ちながら、6時間反応させた。反応終了後、反応液を20℃に冷却し、反応系の圧力を常圧に戻した後、反応液を濾過し固定化酵素と反応液に分離した。反応液は、常法によりアセチル化し、ガスクロマトグラフィーにて分析を行い、メチル溶媒を除いた

反応物の組成(面積比)を測定した。一方、固定化酵素 * 性を測定した。
は、ブタノールで洗浄した後、参考例の方法で、酵素活*

GC分析組成	未反応MG	:	23.3
	グコシドカプリン酸モノエステル	:	31.2
	グコシドカプリン酸ジエステル	:	6.2
	未反応エステル、未反応脂肪酸	:	39.3
	反応後の酵素活性(%)	:	92

フロントページの続き

(72)発明者 中村 弘史

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオ
ン株式会社内

DERWENT- 1997-388336
ACC-NO:

DERWENT- 199736
WEEK:

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Preparation of a sugar fatty acid ester - by reacting
mono:saccharide with e.g. fatty acid in presence of
lipase

PATENT-ASSIGNEE: LION CORP[LIOY]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0333191 (December 21, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09168395	A June 30, 1997	N/A	007	C12P 019/44

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 09168395A	N/A	1995JP-0333191	December 21, 1995

INT-CL (IPC): C07H013/06, C12P019/44

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09168395A

BASIC-ABSTRACT:

Preparation of a sugar fatty acid ester in which at least one saccharide selected from a monosaccharide having 5 to 7 carbon atoms, an ether compound between a monosaccharide having 5 to 7 carbon atoms, and a monovalent alcohol, a sugar alcohol having 4 to 6 carbon atoms and their dehydrative condensates is reacted with at least one saturated or unsaturated fatty acid having 6 to 22 carbon atoms, and an ester of the fatty acid with a 1-4C a lower alcohol in the presence of an organic solvent by using a lipase. The solvent contains at least one of a ketone having a b.pt of 100 deg. C or higher.

ADVANTAGE - The method gives low formation of di- and trifatty acid esters and is high in production efficiency.

In an example, 195 g cyclohexanone was fed in a four-necked round-bottomed flask and 23.7g methyl caprylate, 19.4 g methylglucoside and 1.9g immobilised lipase were added to it. Water and methanol were evacuated and the temperature was raised to 70 deg. C and there mixture was reacted together for 6 hours under 40 mmHg. The reaction mixture was cooled to 20 deg. C and the pressure was restored in normal and the reaction liquid was filtered. The filtrate was acetylated and analysed by a gas chromatography. It contained 69.5% glucoside caprylic acid monoester and 2.7% diester.

CHOSEN- Dwg.0/0

DRAWING:

TITLE-TERMS: PREPARATION SUGAR FATTY ACID ESTER REACT MONO SACCHARIDE
FATTY ACID PRESENCE LIPASE

DERWENT-CLASS: D16 E13

CPI-CODES: D05-A02C; D05-C08; E07-A02H;

CHEMICAL- Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code F012 F013
CODES: F014 F015 F016 F113 F123 H4 H403 H404 H422 H423 H481 H721
H722 H723 H724 H8 J0 J011 J2 J221 K0 L8 L810 L817 L821
L831 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M281 M311
M320 M321 M342 M373 M391 M413 M510 M521 M530 M540 M720
M903 M904 N134 N241 N262 N341 N512 N513 N520 N521 Q241
Markush Compounds 199736-A6801-P

Chemical Indexing M3 *02* Fragmentation Code F012 F013
F014 F015 F016 F123 H4 H404 H423 H481 H8 J0 J011 J2 J221
K0 L814 L821 L831 M220 M221 M231 M262 M281 M311 M321 M342
M373 M391 M413 M510 M521 M530 M540 M720 M903 M904 N134
N241 N262 N341 N512 N513 N520 N521 Q241 Markush Compounds
199736-A6802-P

Chemical Indexing M3 *03* Fragmentation Code H4 H403 H404
H405 H483 H484 H721 H722 H723 H724 H8 J0 J011 J2 J271 K0
L8 L810 L821 L833 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M281
M314 M315 M321 M332 M344 M383 M391 M416 M620 M720 M903
M904 N134 N241 N262 N341 N512 N513 N520 N521 Q241 Markush
Compounds 199736-A6803-P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-124690